INKJET RECORDING MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

Patent number: JP2003191633
Publication date: 2003-07-09
Inventor: MIYAJI NOBUMASA; SUZUKI YUKIHIRO; TOKUNAGA YUKIO
- **Applicant:** MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
Classification:
- **international:** B41M5/00; B05D5/04; B41J2/01
- **european:**
Application number: JP20010399207 20011228
Priority number(s):

Abstract of **JP2003191633**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inkjet recording material, which has high photograph- like luster anc ink absorbency and favorable cracks under high humidity and the durability of printed images and cracks with tii which are improved.

SOLUTION: In the inkjet recording material formed by providing one or more ink accepting layers on a water-re: support, the inkjet recording material includes fine inorganic particles, a boron-containing compound, a hydrazin derivative, a methylolamino-based compound and a polyvinyl alcohol.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) 公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2003－191633
（P2003－191633A）
(43)公開日　平成15年７月９日(2003.7.9)

(51)Int.Cl.^{7}	識別記号	ＦＩ		テーマコード*(参考)
Ｂ４１Ｍ　5/00		Ｂ４１Ｍ　5/00	Ｂ	２Ｃ０５６
Ｂ０５Ｄ　5/04		Ｂ０５Ｄ　5/04		２Ｈ０８６
Ｂ４１Ｊ　2/01		Ｂ４１Ｊ　3/04	１０１Ｙ	４Ｄ０７５

審査請求　未請求　請求項の数11　ＯＬ　（全 16 頁）

(21)出願番号　特願2001－399207(P2001－399207)

(22)出願日　平成13年12月28日(2001.12.28)

(71)出願人　000005980
三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号

(72)発明者　宮地　宜昌
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内

(72)発明者　鈴木　幸浩
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内

(72)発明者　徳永　幸雄
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　インクジェット用記録材料、およびその製造方法

(57)【要約】
【課題】フォトライクな高光沢と高いインク吸収性、および高湿ひび割れが良好で印字画像の耐久性や画像の経時でのひび割れが改良されたインクジェット用記録材料を提供する。
【解決手段】耐水性支持体上に１層以上のインク受容層を有するインクジェット用記録材料において、該インクジェット用記録材料が、無機微粒子、含ホウ素化合物、ヒドラジン誘導体、メチロールアミノ系化合物、およびポリビニルアルコールを含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項１】　耐水性支持体上に１層以上のインク受容層を有するインクジェット用記録材料において、該インクジェット用記録材料が、無機微粒子、含ホウ素化合物、ヒドラジン誘導体、メチロールアミノ系化合物、およびポリビニルアルコールを含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項２】　前記ヒドラジン誘導体が、カルボノヒドラジド誘導体およびセミカルバジド誘導体の少なくとも１種である請求項１に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項３】　前記メチロールアミノ系化合物がメチロールメラミン系化合物である請求項１または２に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項４】　前記無機微粒子が平均一次粒径５～３０ｎｍである、気相法シリカおよびアルミナ水和物の少なくとも１種である請求項１～３の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項５】　前記インク受容層が水溶性金属化合物を含有する事を特徴とする請求項１～４の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項６】　前記インク受容層が２層以上であり、耐水性支持体に近い下層が平均一次粒径５～３０ｎｍの気相法シリカを含有し、上層が平均一次粒径５～３０ｎｍでアスペクト比２以上のアルミナ水和物を含有する請求項１～５の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項７】　前記水溶性金属化合物が水溶性アルミニウム化合物あるいは周期表４Ａ族元素を含む水溶性化合物の少なくとも１種である請求項１～６の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項８】　前記耐水性支持体が、インク受容層を設ける面のＪＩＳ－Ｂ０６０１で規定されるカットオトフ値０．８ｍｍでの中心線平均粗さが０．１～４μｍであることを特徴とする請求項１～７の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項９】　請求項１～８の何れかに記載のインクジェット用記録材料の製造方法であり、該インク受容層を設けるための塗工液を耐水性支持体上に塗工し、乾燥工程でインク受容層の表面温度を５０℃以上にすることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法。

【請求項１０】　請求項１～８の何れかに記載のインクジェット用記録材料の製造方法であり、該インク受容層を設けるための塗工液のｐＨが３～５．５であるインクジェット用記録材料の製造方法。

【請求項１１】　請求項１～８の何れかに記載のインクジェット用記録材料の製造方法であり、該インク受容層を設けるための塗工液が、無機微粒子、含ホウ素化合物、ヒドラジン誘導体、およびポリビニルアルコールを含有する液にメチロールアミノ系化合物を含有する液を塗工の直前にインラインで添加、混合してなることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット用記録材料に関し、更に詳しくは、高い光沢でインク吸収性、高湿でのひび割れ、および印字画像の耐久性が良好で、経時での画像のひび割れが改良されたインクジェット用記録材料に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料をポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録材料が知られている。

【０００３】例えば、特開昭５５－５１５８３号、同５６－１５７号、同５７－１０７８７９号、同５７－１０７８８０号、同５９－２３０７８７号、同６２－１６０２７７号、同６２－１８４８７９号、同６２－１８３３８２号、及び同６４－１１８７７号公報等に開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【０００４】また、特公平３－５６５５２号、特開平２－１８８２８７号、同平１０－８１０６４号、同平１０－１１９４２３号、同平１０－１７５３６５号、同平１０－１９３７７６号、同１０－２０３００６号、同１０－２１７６０１号、同平１１－２０３００号、同平１１－２０３０６号、同平１１－３４４８１号公報等公報には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いることが開示されている。また、特開昭６２－１７４１８３号、特開平２－２７６６７０号、特開平５－３２０３７号、特開平６－１９９０３４号公報等にアルミナやアルミナ水和物を用いた記録材料が開示されている。開示されているアルミナ水和物、アルミナ、および気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数十ｎｍ以下の超微粒子であり、高い光沢と高いインク吸収性が得られるという特徴がある。近年、フォトライクの記録シートが要望される中、益々光沢性が重要視されてきており、ポリオレフィン樹脂被覆紙（紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートしたもの）やポリエステルフィルム等の耐水性支持体上に気相法シリカやアルミナ水和物を主体とするインク受容層が塗設された記録材料が提案されている。

【０００５】従来から一般的に用いられてきた紙支持体は、それ自体がインク吸収層としての役割を有していたが、前述したポリオレフィン樹脂被覆紙等の耐水性支持体は、紙支持体と違ってインクを吸収することができないため、支持体上に設けられたインク受容層のインク吸収性が重要であり、インク受容層の空隙率を高める必要がある。従って、気相法シリカ等の無機微粒子の塗布量

を多くし、更に、無機微粒子に対するバインダーの比率を低減する必要があった。

【０００６】しかしながら、耐水性支持体に気相法シリカのような無機微粒子を多量に塗布し、バインダーの比率が低い多孔質記録材料は、記録材料を高湿の環境で保管する場合や、水が掛かった場合には未印字の記録材料表面にひび割れが発生する問題や、印字画像が微量ガスや光による退色の問題が有った。また、印字画像の経時でのひび割れが発生しやすいという問題を有している。

【０００７】特開平９－２２１３９号、特開平１１－１１５３０８号、特開２００１－１４６０６９号公報には微粒子と親水性バインダー含有のインク受容層上に、インク受容層塗工と同時、乾燥中、または乾燥後に架橋剤溶液を塗布してインク吸収ムラ、乾燥時ひび割れ、脆弱性を改良する提案がされており、特開２００１－１４６０６８号公報には無機微粒子とポリビニルアルコール含有の多孔質インク吸収層に無機系硬化剤と有機系硬化剤を含有させることで脆弱性を改良する提案がされているが、何れも印字画像の経時ひび割れに関する記載や、耐候性の改良に関する記載はされていない。特開２００１－３０１３１０号公報には高密度で６０度光沢が１０％以上の紙基材にラミネート層を設けた基体に無機顔料微粒子、水溶性樹脂、媒染剤と架橋剤を含有する色剤受容層を積層した、光沢感が良好なインクジェット記録用シートが提案されているが、画像の経時ひび割れについての記載は無い。特開平９－８６０３５号公報には、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーを主成分とする多孔質インク受容層を備えた被記録媒体でインク吸収速度、染料吸着能、および染料吸着速度指数を特定範囲とすることで画像濃度と色調鮮明性を改良する提案が有り、水酸基を架橋し得る材料をインク受容層に添加することでインク吸収時間、インク吸収性、光学濃度、にじみ、ビーディング、およびハジキが改良される実施例が記載されているが、印字画像の経時ひび割れに関する記載や、耐候性の改良の記載は無い。

【０００８】また、微量ガスによる印字画像の退色防止剤、耐光性改良剤として知られている化合物は、無機微粒子からなる多孔質インク受容層に含有させた場合、微量ガスによる退色を防止する効果である耐ガス性があっても耐光性が悪化したり、耐光性が良くなっても耐ガス性が悪化したりするため、耐ガス性と耐光性を共に改良する化合物は極めて少ない。また、多孔質のインク受容層に微量ガスによる印字画像の退色防止剤、耐光性改良剤を添加するの場合には、印字画像の経時でのひび割れを助長させる傾向を有している。

【０００９】特開平８－２５７９６号公報には、擬ベーマイトからなる多孔質インク受容層にチオ尿素誘導体を含有させることで耐ガス性を改良する提案がなされており、耐ガス性が著しく改良され、耐光性も向上するが、チオ尿素誘導体が人体に悪影響が懸念され、使用には制限が有る他、画像の経時ひび割れが懸念される。特開昭６１－１５４９８９号公報には、合成シリカからなるインク受容層にヒドラジド化合物を含有させることで耐光性が改良されることが記載されているが、耐ガス性の改良、および悪化が懸念される画像のひび割れを改良する手段についての記載されていない。

【００１０】特開昭６１－１５４９８９号公報には、ヒドラジド系化合物の使用が記載されているが、高空隙のインク受容層の場合には、耐ガス性、および耐光性の両方を大きく改良することは極めて困難であり、特にヒドラジド系化合物を多孔質インク受容層へ使用することにより印字画像の経時でのひび割れが悪化する傾向であった。特開平７－３１４８８１号公報には、多孔質インク受理層に尿素誘導体、セミカルバジド誘導体、カルボヒドラジド誘導体、およびヒドラジン誘導体の少なくとも１種を含有させることで白紙部分の変色を防止する提案がなされているが、これらの化合物を使用することで画像のひび割れが悪化する傾向であり、改良する手段に関する記載が無い。

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高光沢性と高いインク吸収性を有し、高湿でのひび割れや印字画像の耐久性が良好で、経時での画像ひび割れが改良されたインクジェット用記録材料を提供することにある。

【００１２】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について種々検討した結果、主として下記の手段により本発明の目的が達成された。

【００１３】（１）耐水性支持体上に１層以上のインク受容層を有するインクジェット用記録材料において、該インクジェット用記録材料が、無機微粒子、含ホウ素化合物、ヒドラジン誘導体、メチロールアミノ系化合物、およびポリビニルアルコールを含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【００１４】（２）前記メチロールアミノ系化合物がメチロールメラミン系化合物である前記（１）に記載のインクジェット用記録材料。

【００１５】（３）前記メチロールアミノ系化合物がメチロールメラミン系化合物である前記（１）または（２）に記載のインクジェット用記録材料。

【００１６】（４）前記無機微粒子が平均一次粒径５～３０ｎｍである、気相法シリカおよびアルミナ水和物の少なくとも１種である前記（１）～（３）の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【００１７】（５）前記耐水性支持体が、インク受容層を設ける面のＪＩＳ－Ｂ０６０１で規定されるカットオフ値０．８ｍｍでの中心線平均粗さが０．１～４μｍであることを特徴とする前記（１）～（４）の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【００１８】（６）前記（１）～（５）の何れかに記載のインクジェット用記録材料の製造方法であり、該インク受容層を設けるための塗工液が、無機微粒子、含ホウ素化合物、ヒドラジン誘導体、およびポリビニルアルコールを含有する液にメチロールアミノ系化合物を含有する液を塗工の直前にインラインで添加、混合してなることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法。

【００１９】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる耐水性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、および紙の少なくとも片面にポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。本発明に用いられる耐水性支持体の厚みは、約５０～３００μｍ程度が好ましい。

【００２０】本発明において好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を１種もしくは２種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【００２１】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【００２２】また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は３０～２５０ｇ／㎡が好ましい。ただし、原紙の密度は剛直性のためには１．１０ｇ／ｃｍ^{3}以下、好ましくは０．６～１．０５ｇ／ｃｍ^{3}である。密度が小さすぎると樹脂被覆を行っても均一な表面平滑性が得られにくい。

【００２３】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレンープロピレン共重合体などのオレフィンの２つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【００２４】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス１０１０、イルガノックス１０７６などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

【００２５】本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、ポリオレフィン樹脂の場合は、走行する原紙上に加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、そのおもて面または両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（おもて面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などに加工される。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に片面５～５０μｍの厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。特に、樹脂被覆時に樹脂層表面を型付けされたクーリングロールに押圧することや樹脂被覆紙を型付けロールで後加工すること等により樹脂被覆紙のインク受容層を設ける面のＪＩＳ－Ｂ０６０１で規定されるカットオトフ値０．８ｍｍでの中心線平均粗さを０．１～５μｍ、好ましくは０．１～４μｍとすることで画像の経時ひび割れが良化される。樹脂被覆層表面が鏡面の場合よりも上記範囲の中心線平均粗さとすることでインク受容層と樹脂被覆層とが接する界面の面積が広くなるのでしみ込んだインクの溶剤が界面全体に広がりにくくなるために強度低下が少なくなるためと推測される。中心線平均粗さが５μｍより大きいと手触りや印字画像の見栄えが低下する。

【００２６】本発明における支持体には帯電防止性、搬送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせて含有せしめることができる。また、支持体とインク受容層との接着性や親和性を向上させるために支持体に顔料、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤等を適宜含有した下塗り層を設けても良い。

【００２７】本発明に用いられる無機微粒子としては、

平均一次粒径が１μｍ以下であり、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等公知の各種微粒子が挙げられるが、特にシリカ、アルミナ水和物が好ましい。インク受容層には、無機微粒子を８ｇ／m²以上含有するのが好ましく、１０～４０ｇ／m²の範囲で用いるのがより好ましい。この範囲より少ないと、インク吸収性が劣る。ポリビニルアルコール量は、無機微粒子に対して４０質量％以下、好ましくは３５質量％以下であり、特に１０～２５質量％が好ましい。このようにポリビニルアルコールの比率を小さくすることによって、インク吸収性は向上するが、印字画像の経時でのひび割れが発生しやすくなるが、本発明は、両方の性能を同時に満足させることを特徴とする。

【００２８】本発明において、無機微粒子は、インク吸収層中の主たる割合、すなわち全固形分に対して無機微粒子を５０質量％以上、好ましくは６０質量％以上、より好ましくは６５質量％以上含有することが好ましい。

【００２９】合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。湿式法シリカとしては、①ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または②このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、③シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数ミクロンから１０ミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には④シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【００３０】気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル株式会社からアエロジル、トクヤマ株式会社からＱＳタイプとして市販されており入手することができる。

【００３１】本発明に特に好ましく用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、５～３０ｎｍが好ましく、より高い光沢を得るためには、１５ｎｍ以下が好ましい。更に好ましくは一次粒子の平均粒径が５～１５ｎｍでかつＢＥＴ法による比表面積が２００m²／ｇ以上のものを用いることである。本発明で云うＢＥＴ法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から１ｇの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってＢＥＴ式と呼ばれ表面

積決定に広く用いられている。ＢＥＴ式に基づいて吸着量を求め、吸着分子１個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

【００３２】本発明のアルミナとしては酸化アルミニウムのγ型結晶であるγ－アルミナが好ましく、中でもδグループ結晶が好ましい。γ－アルミナは一次粒子を１０ｎｍ程度まで小さくすることが可能であるが、通常は、数千から数万ｎｍの二次粒子結晶を超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉砕機等で微細粒子に粉砕したものが好ましく使用出来る。

【００３３】本発明で好ましく使用されるアルミナ水和物は、$Al_2O_3 \cdot nH_2O$（ｎ＝１～３）の構成式で表される。ｎが１の場合がベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、ｎが１より大きく３未満の場合が擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を表す。アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。

【００３４】本発明に用いられるアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径は、５～５０ｎｍが好ましく、より高い光沢を得るためには、５～３０ｎｍで平均アスペクト比（平均厚さに対する平均粒径の比）が２以上の平板状の粒子を用いるのが好ましい。

【００３５】本発明のインク受容層は目的別に２層以上とするのが好ましく、最上層は光沢性と耐傷性の向上を目的とし、下層には白色度とインク吸収性の向上を目的とする。特に支持体に近いインク受容層には平均一次粒径が大きい無機微粒子を用いることで白色度を高くし、インク溶媒の吸収性を向上させるのが好ましい。支持体から最も離れた最上層のインク受容層は、一次粒子の平均粒径が５～３０ｎｍ、好ましくは５～２０ｎｍの無機微粒子を用い、全固形分量を１～１５ｇ／m²とするのが好ましく、１～１０ｇ／m²の範囲がより好ましい。固形分量が上記範囲より多くなるとインク吸収性が低下しやすくなり、また少なくなると光沢性が低くなる傾向である。下層のインク受容層は、一次粒子の平均粒径が５～３０ｎｍ、好ましくは１０～２０ｎｍの無機微粒子を用い、全固形分量を５～３０ｇ／m²とするのが好ましく、特に１０～２５ｇ／m²の範囲が白色度向上効果とインク吸収性からは好ましい。本発明では少なくとも最上層にアスペクト比が２以上のアルミナ水和物を用いることで画像の経時ひび割れが更に改良され、特に下層に平均一次粒径が５～３０ｎｍの気相法シリカを用いることでインク吸収性も改良されるので好ましい。平板状アルミナ水和物使用により画像の経時ひび割れが改良される理由は、インク受容層が平板状のアルミナ水和物の積層構造となっているので球状の微粒子と比較して直線状にはひび割れが起きにくいためと、ポリビニルアルコールがアルミナ水和物の平板状粒子間の界面に集中しやすいために結合強度が高くなるためと推測される。

【００３６】本発明の無機微粒子の平均粒径は、分散された粒子の電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する１００個の粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子の粒径として求めた。本発明のアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径は、平板状の場合は平面状態で測定される。平板状アルミナ水和物の平均厚さは、アルミナ水和物をフィルム上に塗布したシートの断裁面の観察より得られ、アルミナ水和物のアスペクト比は平均厚みに対する平均粒径の比で得られる。

【００３７】本発明のインク受容層には耐傷性、搬送性、ブロッキング性の改良のために平均粒径が１～７μmの球状粒子の少なくとも１種と１０μm以上の球状粒子の少なくとも１種を含有させるほうが好ましく、前者が有機粒子で後者が無機粒子のほうが手触り感からはより好ましい。平均粒径が１０μm以上の球状粒子はインク受容層の膜厚よりも大きいことが好ましく、上限は４０μm程度である。特に表のインク受容層を２層以上とし、最上層に前記の２種の球状粒子を含有させるほうが耐傷性、光沢性からは好ましく、１０μm以上の粒子の平均粒径は最上層の膜厚より大きいことが好ましいが、インク受容層から１０μmより大きく突出しないほうが触感からは好ましい。

【００３８】平均一次粒径が１～７μmと１０μm以上の球状粒子を併用することで各々を単独で用いた場合よりも耐傷性、搬送性が良好となる理由は以下のように推測される。即ち、１０μm以上の球状粒子単独でもインク受容層表面に凸部が発生するので耐傷性、ブロッキング性は良化するが、併用する事で１～７μmの球状粒子が１０μm以上の球状粒子に加わった外力に対する緩衝剤として働くために耐傷性と搬送性が大幅に向上すると予測される。

【００３９】本発明では、耐傷性を改良する目的で、インク受容層上にコロイダルシリカを主体とした保護層をインク吸収性を低下させない程度、固形分で５ｇ／㎡程度以下で設けても良い。コロイダルシリカは、例えばケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾルを加熱熟成して得られる。コロイダルシリカの一般的な一次粒子の平均粒径は５～１００ｎｍ程度であり、平均粒径が１０～５００ｎｍ程度の二次粒子を形成しているほうがインク吸収性からは好ましい。市販の球状のものとして日産化学社製、スノーテックス２０等、触媒化成工業社製、カタロイドＵＳＢ等が挙げられ、鎖状のものとして日産化学社製、スノーテックスＵＰ等が挙げられ、パールネックレス状のものとして日産化学社製、スノーテックスＰＳ－Ｍ等が使用出来る。保護層にも本発明のヒドラジン誘導体を含有させてもよい。また、インク受容層に本発明のヒドラジン誘導体を添加しないで保護層の塗布組成物のみに添加して、インク受容層上に保護層を塗布することでインク受容層にヒドラジン誘導体を浸透させてもよい。

【００４０】本発明において、インク受容層で無機微粒子とともに用いられるポリビニルアルコールとしては、シラノール変性やカチオン変性等の各種変性物も含まれるが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られ、インクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から好ましいのは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

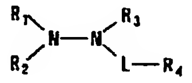
【００４１】ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が８０％以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度２００～５０００のものが好ましい。

【００４２】また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭６１－１０４８３号に記載されているような、第１～３級アミノ基や第４級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【００４３】本発明において、インクジェット用記録材料を構成する少なくとも１層、例えば耐水性支持体上に下塗り層、インク受容層、保護層を設ける場合には、下塗り層、インク受容層、保護層の少なくとも１層中、好ましくは少なくとも１層のインク受容層中に画像の耐久性改良の目的で含有させるヒドラジン誘導体としては、例えば特開昭６１－１５４９８９号、特願２００１－１２８９８４号、同２００１－２４５１２５号などに記載の化合物がある。うち好ましいものは、下記化１にて表される構造のものである。

【００４４】

【化１】



【００４５】化１の式中、R_1～R_3は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す。また、R_1とR_2は互いに連結して環状構造になっていてもよい。うち好ましいものは、R_1、R_2については脂肪族基であり、中でも炭素数４以下のアルキル基が好ましい。R_3については水素原子、脂肪族基が好ましい。R_4は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、ヒドラジノ基を表す。うち好ましいものは脂肪族基、アミノ基、ヒドラジノ基であり、中でも炭素数４以下のアルキル基およびアミノ基、ヒドラジノ基が好ましい。なお以上のR_1～R_4については、当業界で周知の置換基により置換されてもよいが、R_4のアミノ基については、炭素数６以下のアルキル基、アルコキシ基あるいはヒドロキシ基のいずれか１つで置換されているものが好ましい。同じくヒドラジノ基については、末端窒素原子が炭素数４以下のアルキル基２つで置換されているもの、またはカルボニル基、オキサリル基、スルホニル基、スルホキシ基、ホスホリル基、イミノメチレン基のいずれかで置換されてい

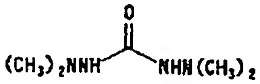
るものが好ましい。そして以上述べたうち特に好ましいものは、R_1、R_2についてはメチル基であり、R_3については水素原子、またR_4については炭素数６以下のアルキル基、メトキシ基、ヒドロキシ基のいずれか１つで置換されたアミノ基、末端窒素原子が炭素数４以下のアルキル基２つで置換されたヒドラジノ基、またはカルボニル基で置換されたヒドラジノ基である。

【００４６】Ｌは、カルボニル基、オキサリル基、スルホニル基、スルホキシ基、ホスホリル基、イミノメチレン基を表す。うち好ましいものはカルボニル基、オキサリル基であり、そしてカルボニル基がより好ましい。特にＬがカルボニル基でR_4が置換または未置換のヒドラジノ基であるカルボノヒドラジド誘導体、およびＬがカルボニル基でR_4が置換または未置換のアミノ基であるセミカルバジド誘導体が好ましい。以下に本発明で用いられるヒドラジン誘導体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

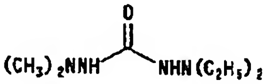
【００４７】

【化２】

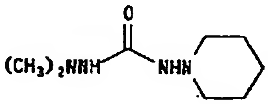
H1



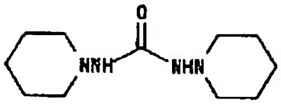
H2



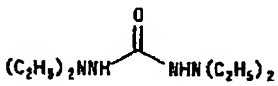
H3



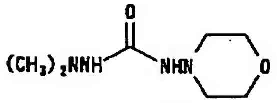
H4



H5



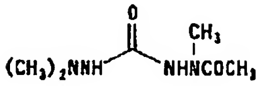
H6



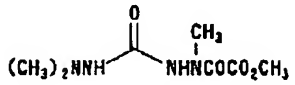
【００４８】

【化３】

H7

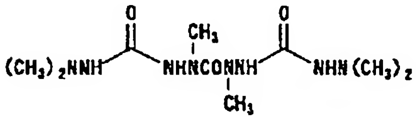


H8



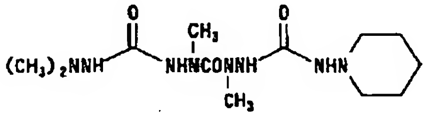
H9

H10



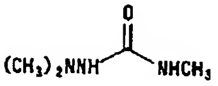
H11

H12

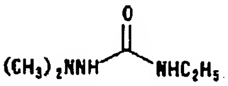


【００４９】
【化４】

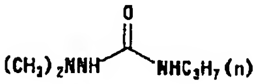
H13



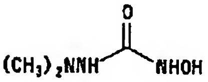
H14



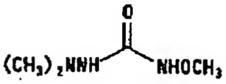
H15



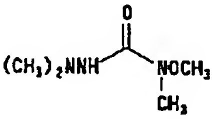
H16



H17



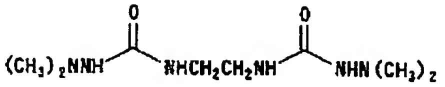
H18



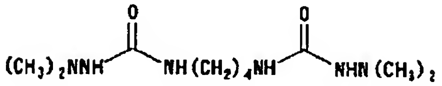
【００５０】

【化５】

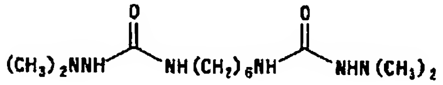
H19



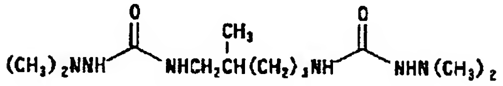
H20



H21

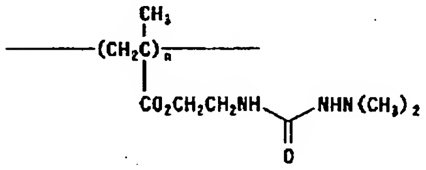


H22



H23

H24



【００５１】本発明のヒドラジン誘導体は、適当な溶剤に添加しても、有機溶剤とともにポリビニルアルコール中に乳化分散して添加してもよい。

【００５２】本発明のヒドラジン誘導体をインク受容層へ添加する場合の添加量は、０．０１～１０ｇ／㎡、好ましくは０．０５～３ｇ／㎡である。上記の範囲より少ないと画像の耐久性改良効果が出にくく、多すぎるとインク吸収性が低下したり、画像の経時ひび割れが発生しやすくなる。インクジェット用記録材料の各層へ添加する場合もインク受容層と同様の添加量が好ましい。

【００５３】本発明では、インクジェット用記録材料を構成する少なくとも１層、好ましくは少なくとも１層のインク受容層にはメチロールアミノ系化合物を含有する。本発明でメチロールアミノ系化合物とは、メチロールアミノ系のモノマーを構成単位として、単体または複数個重合した化合物であり、アルキル化メチロールアミノ系化合物等の変性されたメチロールアミノ系化合物も含まれる。メチロールアミノ系化合物としては、メチロールメラミン系化合物、メチロール尿素系化合物等が使用される。具体例としては、住友化学社製のスミレーズレジン６１３，８％ＡＣ、６０７ｓｙｒｕｐ等のメラミン系化合物、スミレーズレジン３０２、６３６，７０３、７１２、ＥＵ等の尿素系化合物等が挙げられ、それらの中から１種以上が使用される。本発明の画像の経時ひび割れ防止効果からはメチロールメラミン系化合物が好ましく使用される。インク受容層へ添加する場合の添加量は、ポリビニルアルコールの固形分に対して０．５～５０質量％であり、好ましくは１～３０質量％である。少なすぎると画像のひび割れ改良効果が得られず、多すぎるとインク吸収性が低下する。インクジェット用記録材料の各層に添加する場合もインク受容層と同様の添加量が好ましい。

【００５４】本発明では、インクジェット用記録材料を構成する少なくとも１層、好ましくは少なくとも１層のインク受容層に含ホウ素化合物を含有する。含ホウ素化合物としては、ホウ酸、ホウ酸塩、およびホウ砂等があり、これらを１種または２種以上組み合わせて用いることができる。ホウ酸塩としては、オルトホウ酸塩、メタ

ホウ酸塩、二ホウ酸塩、四ホウ酸塩、五ホウ酸塩等が挙げられる。インク受容層へ添加する場合の添加量は、ポリビニルアルコールの固形分に対して０．５～５０質量%、好ましくは１～４０質量%である。少なすぎると画像の経時ひび割れの改良効果が得にくく、多すぎると塗工した後の乾燥時にインク受容層にひび割れが発生しやすくなる。インクジェット用記録材料の各層へ添加する場合もインク受容層と同様の添加量が好ましい。

【００５５】本発明でインクジェット用記録材料を構成する少なくとも１層、好ましくは少なくとも１層のインク受容層に好ましく用いられる水溶性金属化合物としては、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガン二水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅（II）二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストりん酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドりん酸n水和物等が挙げられる。

【００５６】本発明において、特に水溶性アルミニウム化合物あるいは周期表４Ａ族元素を含む水溶性化合物が好ましい。水溶性アルミニウム化合物は、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミョウバン等が知られている。さらに、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物がある。特に、塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が好ましい。

【００５７】前記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式１、２または３で示され、例えば $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$、$[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$、$[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$、$[Al_{21}(OH)_{60}]^{3+}$、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【００５８】

$$[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m \qquad \text{一般式１}$$

$$[Al(OH)_3]_nAlCl_3 \qquad \text{一般式２}$$

$$Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)} \quad 0<m<3n \qquad \text{一般式３}$$

【００５９】これらのものは多木化学（株）よりポリ塩化アルミニウム（ＰＡＣ）の名で水処理剤として、浅田化学（株）よりポリ水酸化アルミニウム（Ｐａｈｏ）の名で、また、（株）理研グリーンよりピュラケムＷＴの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本発明ではこれらの市販品をそのままでも使用できるが、ｐＨが不適当に低い物もあり、その場合は適宜ｐＨを調節して用いることも可能である。

【００６０】本発明に用いられる周期表４Ａ族元素を含む水溶性化合物は水溶性で有れば特に制限はないがチタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物が好ましい。例えばチタンを含む水溶性化合物としては塩化チタン、硫酸チタンが、ジルコニウムを含む水溶性化合物としては酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウム・カリウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム化合物等が知られている。これらの化合物はｐＨが不適当に低い物もあり、その場合は適宜ｐＨを調節して用いることも可能である。本発明に於いて、水溶性とは常温常圧下で水に１重量%以上溶解することを目安とする。

【００６１】本発明において、上記水溶性金属化合物のインク受容層中の含有量は、無機微粒子に対して０．１～１０質量%が好ましく、更に好ましくは１～５質量%である。

【００６２】本発明のインクジェット用記録材料の製造方法は、記録材料を構成する層が、例えば下塗り層、インク受容層、および保護層を有する場合には、少なくともいずれかの層中に無機微粒子、含ほう素化合物、ポリビニルアルコール、ヒドラジン誘導体、およびメチロールアミノ系化合物を含有させてもよいが、少なくとも１層のインク受容層が無機微粒子、含ほう素化合物、ポリビニルアルコール、ヒドラジン誘導体、およびメチロールアミノ系化合物を含有する１層以上のインク受容層用の塗工液を耐水性支持体上に塗工、乾燥してインク受容層を形成する方法が一般的である。メチロールアミノ系化合物の活性劣化防止や液性の経時変化防止からは、無機微粒子、含ほう素化合物、ポリビニルアルコール、お

よびヒドラジン誘導体を含有するインク受容層用の塗工液とメチロールアミノ系化合物含有液を同時に塗工する方法、メチロールアミノ系化合物を除いたインク受容層用の塗工液を塗工、乾燥した後でメチロールアミノ系化合物含有液を塗工する方法、またはメチロールアミノ系化合物を除いたインク受容層用の主液に塗工直前にメチロールアミノ系化合物含有液を添加し、混合後に塗工する方法が好ましく、特にインク受容層用の主液を送液中のインラインでメチロールアミノ系化合物含有液を添加し、混合する方法が、画像の経時ひび割れがより向上するので好ましい。その理由としてはメチロールアミノ系化合物の活性劣化が少なく、塗工液中に均一混合されるのでメチロールアミノ系化合物とポリビニルアルコールや無機微粒子との結合数が多くなり、強くなるためと推測される。ここで塗工直前とは一般的に塗工する数分前から数秒前である。２液を添加後に使用する混合装置としては、例えばインラインミキサー、スタチックミキサー等がＫｅｎｉｃｓ社、Ｓｕｌｇｅｒ社、晃立社、東レ社より市販されている装置が使用出来る。また、メチロールアミノ系化合物含有の塗工液を塗工した後の減率乾燥以降の乾燥工程でインク受容層の表面温度を５０℃以上、好ましくは６０℃以上にすることで高湿ひび割れや印字画像の経時でのひび割れが更に良化する。乾燥工程でインク受容層の水分が１０質量％程度以下まで乾燥させた後、記録材料原反を巻き取るまでの工程や、巻き取った後の記録材料原反を別ラインでインク受容層の表面温度が５０℃以上になる加温工程を行うことでも高湿ひび割れや印字画像の経時によるひび割れが改良される。加温工程の環境温度は加温時間によるが、記録材料の経時劣化が起きない温度である１５０℃以下、特に１００℃程度以下が好ましい。加温する時間は温度により変化するが、数秒から数時間が適当である。乾燥工程直前に冷却工程により塗工されたインク受容層用の塗工液を２０℃程度以下、好ましくは１５℃以下に冷却することで乾燥時の風紋の発生を抑えられるので好ましい。

【００６３】本発明では、インク受容層用の、無機微粒子、含ホウ素化合物、ポリビニルアルコール、ヒドラジン誘導体、およびメチロールアミノ系化合物を含有する塗工液のｐＨは、特に限定されないが、３～６、好ましくは３～５．５とすることで印字画像の経時でのひび割れが更に良化する。塗布液のｐＨ調整は、酸またはアルカリを適当に組み合わせて行われる。酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、コハク酸等の有機酸が用いられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、または弱アルカリとして、酢酸ナトリウム等の弱酸のアルカリ金属塩が用いられる。

【００６４】本発明により印字画像の経時でのひび割れが改良される理由は不明であるが、インク受容層に各材料を添加する場合について以下の推測を記載するが、記録材料の他の層に添加する場合も同様に推測される。即ち、記録材料の少なくとも１層、例えばインク受容層にヒドラジン誘導体を含有させることでポリビニルアルコール同士の水素結合や、無機微粒子とポリビニルアルコールとの結合が阻害されており、印字することでインク中の水や有機溶剤により更に結合力が弱くなってひび割れが発生しやすくなっているが、メチロールアミノ系化合物、および含ホウ素化合物を併用することで、ポリビニルアルコールの水酸基や無機微粒子の活性基との結合、またはそれらの結合を促進することでヒドラジン誘導体によるポリビニルアルコール同士や無機微粒子とポリビニルアルコールとの結合の阻害を抑えると推測され、メチロールアミノ系化合物、および含ホウ素化合物に加えて更に水溶性金属化合物が存在することにより、それらの結合数が増加し、結合力が更に強化されることにより、空気中やインク中の水等の溶剤により結合力が低下せず、温度や湿度が変化しても画像にひび割れが発生しにくくなると推測される。特にメチロールアミノ系化合物としてはメチロールメラミン系化合物が好ましく、更にインク受容層用の塗工液のｐＨを３．５～５．５とし、インク受容層に加温処理等で５０℃以上の温度をかけることでメチロール基とポリビニルアルコールや無機微粒子の活性基との反応性が上がり、インク受容層の未印字部の高湿ひび割れや画像の経時ひび割れが良化すると推測される。

【００６５】本発明のインク受容層には、画像の耐水性を改良するためにカチオン性ポリマーを含有させてもよい。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合物、特開昭５９－２０６９６号、同５９－３３１７６号、同５９－３３１７７号、同５９－１５５０８８号、同６０－１１３８９号、同６０－４９９９０号、同６０－８３８８２号、同６０－１０９８９４号、同６２－１９８４９３号、同６３－４９４７８号、同６３－１１５７８０号、同６３－２８０６８１号、特開平１－４０３７１号、同６－２３４２６８号、同７－１２５４１１号、同１０－１９３７７６号公報等に記載された１～３級アミノ基、４級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、５，０００以上が好ましく、更に５，０００～１０万程度が好ましい。

【００６６】これらのカチオン性ポリマーの使用量は画像のひび割れからは少ない方が好ましく、無機微粒子に対して１～７質量％、好ましくは２～５質量％である。

【００６７】本発明において、インク受容層には更に、界面活性剤、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐水化剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【００６８】本発明のインク受容層には、更に皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が０．０１質量％以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して１０～５０質量％の範囲で用いることができる。

【００６９】本発明において、インク受容層の塗布方法、および下塗り層、保護層を設ける場合の塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等がある。

【００７０】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。な＊お、部とは固形分質量部を意味する。

【００７１】実施例１

支持体として、ＬＢＫＰ（５０部）とＬＢＳＰ（５０部）のパルプ配合からなる１２０ｇ／m²の基紙の表面に低密度ポリエチレン（７０部）と高密度ポリエチレン（２０部）と酸化チタン（１０部）からなる樹脂組成物を溶融押し出しにより２５ｇ／m²塗布し、クーリングロール処理により樹脂被覆層面の中心線平均粗さを１．０μｍとし、裏面に高密度ポリエチレン（５０部）と低密度ポリエチレン（５０部）からなる樹脂組成物を溶融押し出しにより２５ｇ／m²塗布、クーリングロール処理して樹脂被覆紙を用意した。

【００７２】上記樹脂被覆紙の支持体上に、下記組成のインク受容層用の塗工液を調整し、気相法シリカの塗布量が固形分で２５ｇ／m²となるようにスライドビード方式で塗布し、５℃で１５秒、３５℃で１分、６０℃で２分間乾燥して実施例１のインクジェット用記録材料を作成した。乾燥工程終了直前でのインク受容層表面の温度は６０℃であった。インクインク受容層用塗工液のｐＨは、２０℃で４．０になるように調整した。

【００７３】

＜インク受容層組成＞

気相法シリカ（平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m²／ｇ）	１００部
ポリビニルアルコール（ケン化度８８％、平均重合度３５００）	２２部
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー（第一工業製薬（株）製、ｼｬﾛｰﾙDC902P、分子量9000）	４部
球状粒子（旭硝子社製シリカ粒子Ｈ１２１、平均一次粒径１２μｍ）	０．５部
球状粒子（積水化学社製ポリスチレン、ＳＢＸ－６、平均一次粒径６μｍ）	１部
化２の化合物（Ｈ１）	５部
ほう酸	５部
両性界面活性剤（商品名：SWAM　AM-2150、日本ｻｰﾌｧｸﾀﾝﾄ製）	０．３部
塩基性ポリ水酸化アルミニウム（理研ｸﾞﾘｰﾝ株製、ピュラケムＷＴ）	２部
メチロールメラミン系化合物（住友化学社製、スミレーズレジン６１３）	２部

【００７４】実施例２

実施例１でインク受容層組成の化２の化合物（Ｈ１）に代えて化２の化合物（Ｈ３）を用いた以外は実施例１と同様にして実施例２のインクジェット用記録材料を得た。

【００７５】実施例３

実施例１でインク受容層組成の化２の化合物（Ｈ１）に代えて化４の化合物（Ｈ１６）を用いた以外は実施例１と同様にして実施例３のインクジェット用記録材料を得た。

【００７６】実施例４

実施例１でインク受容層組成の化１の化合物（Ｈ１）に代えて化５の化合物（Ｈ２０）を用いた以外は実施例１と同様にして実施例４のインクジェット用記録材料を得た。

【００７７】実施例５

実施例１でインク受容層組成の化１の化合物（Ｈ１）に代えて化５の化合物（Ｈ２１）を用いた以外は実施例１と同様にして実施例５のインクジェット用記録材料を得た。

【００７８】実施例６
実施例１でインク受容層組成のメチロールメラミン系化合物に代えてメチロール尿素系化合物（住友化学社製、スミレーズレジン６３６）を用いた以外は実施例１と同様にして実施例５のインクジェット用記録材料を得た。

【００７９】実施例７
実施例１でインク受容層組成の塩基性ポリ水酸化アルミニウムを抜いた以外は実施例１と同様にして実施例７のインクジェット用記録材料を得た。

【００８０】実施例８
実施例１でインク受容層を下記組成の支持体に近い下層と上層の２層とし、下層の気相法シリカを固形分２０ｇ／m²、上層のアルミナ水和物を固形分５ｇ／m²になるように同時塗布した以外は実施例１と同様にして実施例８のインクジェット用記録材料を得た。インク受容層下層の塗工液の２０℃でのｐＨは４．０、インク受容層上層の塗工液の２０℃でのｐＨは４．５に調整した。評価結果を表１に示す。

【００８１】

<インク受容層下層組成>

気相法シリカ（平均一次粒径12nm）	１００部
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー（第一工業製薬（株）製、シャロールDC902P、分子量9000）	４部
ほう酸	３部
ポリビニルアルコール（ケン化度８８％、平均重合度３５００）	１５部
界面活性剤	０．３部
メチロールメラミン系化合物（住友化学社製、スミレーズレジン６１３）	２部

【００８２】

<インク受容層上層組成>

アルミナ水和物（擬ベーマイト、平均一次粒径15nm、アスペクト比５の平板状）	１００部
硝酸	２部
球状粒子（旭硝子社製シリカ粒子Ｈ１２１、平均一次粒径１２μｍ）	０．５部
球状粒子（積水化学社製ポリスチレン、ＳＢＸ－６、平均一次粒径６μｍ）	１部
ほう酸	１部
ポリビニルアルコール（ケン化度８８％、平均重合度３５００）	１２部
界面活性剤	０．３部
化２の化合物（Ｈ１）	１０部
硝酸ジルコニウム	２部
メチロールメラミン系化合物（住友化学社製、スミレーズレジン６１３）	２部

【００８３】実施例９
実施例１で乾燥を５℃で１０秒、３５℃で１分、４５℃で３分間乾燥した以外は実施例１と同様にして得られた記録材料を更に７５℃で２分間加温処理して実施例９のインクジェット用記録材料を得た。乾燥工程終了直前でのインク受容層表面の温度は４３℃であった。

【００８４】実施例１０
実施例１でインク受容層の塗工液のｐＨを２０℃で６．０にした以外は実施例１と同様にして実施例１０のインクジェット用記録材料を得た。

【００８５】実施例１１
実施例１で、インク受容層組成からメチロールメラミン系化合物を抜いた塗工液に、メチロールメラミン系化合物の４０質量％含有液を添加し、インラインミキサーで混合撹拌して得た実施例１の組成のインク受容層用塗工液を用い、混合撹拌の１０秒後に塗工した以外は実施例１と同様にして実施例１１のインクジェット用記録材料を得た。

【００８６】比較例１
実施例１でインク受容層組成の化２の化合物（Ｈ１）とメチロールメラミン系樹脂を抜いた以外は実施例１と同様にして比較例１のインクジェット用記録材料を得た。

【００８７】比較例２
実施例１でインク受容層の化２の化合物（Ｈ１）をＮ，

Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミンに代え、メチロールメラミン系化合物を抜いた以外は実施例１と同様にして比較例２のインクジェット用記録材料を得た。

【００８８】比較例３

実施例１で化２の化合物（Ｈ１）をＮ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミンに代え、メチロールメラミン系化合物に代えてグリオキザールを用いた以外は実施例１と同様にして比較例３のインクジェット用記録材料を得た。

【００８９】比較例４

実施例１でインク受容層組成の化２の化合物（Ｈ１）とホウ酸を抜いた以外は実施例１と同様にして比較例４のインクジェット用記録材料を得た。

【００９０】得られた各々のインクジェット用記録材料について、２３℃、５５％ＲＨの雰囲気で一昼夜調整後、白紙部光沢性、高湿ひび割れ、インク吸収性、耐光性、耐ガス性、および印字後の画像の経時ひび割れを評価した。その結果を表１に示す。

【００９１】＜白紙部光沢性＞記録材料の印字前の白紙部光沢感を斜光で観察し、下記の基準で評価した。

○：カラー写真並の高い光沢感が有る。

△：アート、コート紙並の光沢感が有る。

×：上質紙並の沈んだ光沢感が有る。

【００９２】＜高湿ひび割れ＞未印字の記録材料を４０℃、８５％ＲＨの雰囲気で一昼夜放置後、２３℃、５５％ＲＨで一昼夜放置し、インク受容層表面のひび割れを下記の基準で評価した。

○：全くひび割れ無し。

△：一部に微細なひび割れ有るが実使用で問題無し。

×：全面にひび割れ有り。

【００９３】＜インク吸収性＞インクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、ＭＣ２０００）にてシアン、マゼンタ、イエロー単色１００％と、３重色３００％をそれぞれ印字して、印字直後にＰＰＣ用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、ＰＰＣ用紙に転写したインク量の程度を目視で観察した。下記の基準で総合で評価した。

○：全く転写しない。

△：やや転写する。

×：転写が大きく実使用不可。

【００９４】＜耐光性＞インクジェットプリンター（セイコーエプソン社製ＰＭ－７７０Ｃ）を用いてマゼンタで反射濃度が１．０になるようにベタ印字を行い、透明フィルムで密閉し、アトラス社製サンテストＣＰＳ光退色試験機にて６００Ｗ／㎡で５０時間照射した後、印字部の濃度を測定し、画像残存率（照射後濃度／照射前の濃度）を求めた。

【００９５】＜耐ガス性＞上記耐光性試験と同様にシアンで反射濃度が１．０になるようにベタ印字で印字後、暗室内壁面に室温で１００日間曝露した後、印字部の濃度を測定し、画像残存率（曝露後濃度／曝露前の濃度）を求めた。

【００９６】＜画像の経時ひび割れ＞インクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、ＭＣ２０００）にてシアン、マゼンタ、イエローの３重色３００％を印字したシートを５枚重ねて２３℃、５５％ＲＨの環境で一昼夜放置し、取り出した最下部のシートを一昼夜放置後に印字面のひび割れを下記の基準で評価した。

○：全くひび割れ無し。

△：一部に微細なひび割れ有るが実使用で問題無し。

×：全面にひび割れ有り。

【００９７】

【表１】

	光沢性	高湿 ひび割れ	ｲﾝｸ吸収性	画像の経時 ひび割れ	画像耐久性 耐光性	 耐ガス性
実施例１	○	○	○	○	９０	９１
実施例２	○	○	○	○	９１	９０
実施例３	○	○	○	○	９３	９３
実施例４	○	○	○	○	８９	９２
実施例５	○	○	○	○	９０	９２
実施例６	○	○	○	○	９０	９２
実施例７	○	○	○	○～△	９０	９３
実施例８	○	○	○	○	８９	９４
実施例９	○	○	○	○	９０	９４
実施例10	○	△	○	△	９１	９３
実施例11	○	○	○	○	９１	９２
比較例１	○	△	○	△	７５	６８
比較例２	○	△	○	×	６８	９０
比較例３	○	△	○	×	７１	８９

比較例４	△	△	○	×	７２	６９

【００９８】上記結果から明らかなように実施例１～１１は光沢性、インク吸収性、高湿ひび割れに優れ、印字画像の耐久性および経時ひび割れが良好である。特に実施例１１の高湿ひび割れ、および画像の経時ひび割れは過酷な湿度環境条件での評価では他の実施例よりも良好であった。比較例１は実施例１で化２の化合物（Ｈ１）とメチロールメラミン系樹脂を抜いた場合であるが、高湿ひび割れと画像の経時ひび割れが低下し、耐光性、および耐ガス性に劣った。比較例２は実施例１で化２の化合物（Ｈ１）をＮ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミンに代え、メチロールメラミン系樹脂化を抜いた場合であるが、高湿ひび割れが低下し、画像の耐光性と画像の経時ひび割れが劣った。比較例３は、実施例１で化２の化合物（Ｈ１）をＮ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミンに代え、メチロールメラミン系樹脂に代えてグリオキザールを用いた場合であるが、高湿ひび割れが低下し、画像の耐光性と画像の経時ひび割れに劣った。比較例４は、実施例１で化２の化合物（Ｈ１）とホウ酸を抜いた場合であるが、インク受容層表面に塗布ムラが発生して光沢性が低下し、高湿ひび割れが低下し、画像の耐光性と画像の経時ひび割れが劣った。

【００９９】

【発明の効果】本発明によれば、高いインク吸収性、高光沢で、高湿ひび割れが良好でかつ印字画像の耐光性、耐ガス性や画像の経時でのひび割れが改良されたフォトライクなインクジェット用記録材料が得られる。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 2C056 EA13 FC06
2H086 BA01 BA15 BA16 BA17 BA19
BA33 BA35 BA37 BA41 BA46
4D075 AE03 BB24Z CA35 CA38
CA48 CB04 DA06 DB18 DB31
DB33 DB38 DB43 DB48 DB53
DB63 DC27 EA06 EA21 EA43
EB13 EB19 EB60 EC01 EC02
EC03 EC07 EC53